

Disclaimer:

The English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPI, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks ("*").
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 21:33:29 JST 10/26/2009

Dictionary: Last updated 10/14/2009 / Priority:

CLAIM + DETAILED DESCRIPTION

[Claim(s)]

[Claim 1]

It is a lamination polyolefin system foaming film which consists of layer composition of three or more layers based on a foaming layer (A), an intermediate layer (B), and a sealing layer (C), An intermediate layer (B) does not foam substantially, but in an intermediate layer (B), a cold xylene meltable part is 3 or less weight %, and a melt flow rate contains at least one or more kinds of propylene alpha-olefin copolymers which are 5g/10 minutes or less, A heat-sealing nature polyolefin system foaming film, wherein apparent relative density of the whole film called for by following the (1) type is 0.66 or more.

Appearance specific gravity (g/cm³) = weight (g)/(area (cm²) x thickness (micrometer)) (1)

[Claim 2]

At least one kind of resin which is the heat-sealing nature polyolefin system foaming film according to claim 1, and forms a sealing layer (C) in said intermediate layer (B) is contained.

[Claim 3]

A heat-sealing nature polyolefin system foaming film which is Claim 1 or a heat-sealing nature polyolefin system foaming film given in two, and is characterized by coming to carry out biaxial extension.

[Claim 4]

A packing object which uses a heat-sealing nature polyolefin system foaming film given in Claim 1, 2, or 3, and is characterized by things.

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

This invention about the polyolefin system foaming film which carried out heat-sealing nature grant Still more detailed high heat-sealing intensity, When it is used as various packaging material components being compatible in the decrease in specific gravity by foaming, it is related with a useful heat-sealing nature polyolefin system foaming film.

[Background of the Invention]

[0002]

Generally, as for a packaging material, according to the purpose and uses, such as a kind of content, suitable material and composition are chosen in consideration of character, such as concealment nature, barrier property, and fine sight nature.

[0003]

Heat-sealing nature is mentioned as one of the important characteristics as such a packaging material. [as a film which has present condition owner ** heat-sealing nature] (1) Use various oriented films (polypropylene, polyester, polyamide, etc.) as a substrate, The lamination film and (2) sealant resin which laminated the sealant films (unextended polypropylene, polyethylene, etc.) which have heat-sealing nature, and the lamination film obtained by carrying out the co-extrusion of the polypropylene etc. and extending them are in use. In JP,7-24980,A, the polyolefin system low-temperature seal nature film which consists of two-layer [of A/B, A/B/A, or A/B/C] or three layers is introduced.

[0004]

Concealment nature is also mentioned as the important characteristic as a packaging material. Although (1) printing, (2) paints, colorant, etc. knead as a policy of concealment nature grant of the film for packing and use of foaming at the time of extension by addition and (3) foaming-agent addition, etc. are mentioned, addition of a foaming agent can be called mainstream one as a method of also uniting and giving cushioning properties and insulation properties.

[0005]

In the concealment nature grant by foaming at the time of extension, it is already publicly known for special appearance, such as a pearl tone and a mat tone, to be formed by changing the resin into an immiscible state. Thus, foaming of the film by addition of a foaming agent is useful as a means to attain grant of the concealment nature, the cushioning properties and the insulation properties, and the special appearance of the film for packing, and a weight saving. For example, there is a biaxial drawing polypropylene system film containing the copolymer which makes polypropylene and polypropylene the main ingredients, and a minerals filler which has pearl Mr. glossiness (for example, refer to patent documents 1.).

[Patent documents 1] The patent No. 3281410 gazette

[0006]

As stated above, heat-sealing nature grant and the characteristic grant by addition of a

foaming agent are one of the most important characteristics as a packaging material, but the design of the film which is compatible with the high level in these is difficult. Namely. [a heat-sealing nature foaming film] Since exfoliation between not a sealing layer interface but layers occurs when exfoliating the substrate which the intensity between layers was low, therefore heat sealed as compared with a non-foaming film for the void generated by foaming, it will be a value low as seal intensity.

[0007]

[us] [high seal intensity and low-specific-gravity nature] [as a compatible extension polypropylene system foaming film] This intermediate layer (B) has proposed the film not foaming substantially by providing an intermediate layer between a foaming layer and a sealing layer, and containing at least one kind of the resin which forms a sealing layer (C) in this intermediate layer (B).

However, in the heat-sealing nature extension polypropylene system foaming film of the above-mentioned composition, it turns out that it is inferior by the attainment intensity of heat sealing as compared with the foaming film which applied the heat-sealing nature grant coat agent.

In order to obtain sufficient heat-sealing intensity here, if the thickness ratio of an intermediate-layer row heat-sealing layer is raised, a film will curl, and there is a problem that the workability at the time of film processing falls.

[Description of the Invention]

[Problem to be solved by the invention]

[0008]

this invention is made paying attention to the above situations, and comes out. As for the purpose, ** tends to provide the extension polyolefin system foaming film whose heat-sealing nature which is not improved.

[Means for solving problem]

[0009]

[film / concerning this invention which was able to solve the above-mentioned problem / extension polyolefin system] It is a lamination polyolefin system foaming film which consists of layer composition of three or more layers based on a foaming layer (A), an intermediate layer (B), and a sealing layer (C), An intermediate layer (B) does not foam substantially, but in an intermediate layer (B), a cold xylene melttable part is 3 or less weight %, and a melt flow rate contains at least one or more kinds of alpha-olefin copolymers which are 5g/10 minutes or less, A heat-sealing nature polyolefin system foaming film, wherein the apparent relative density of the whole film called for by following the (1) type is 0.66 or more.

Appearance specific gravity (g/cm³) = weight (g)/(area (cm²) x thickness (micrometer)) (1)
[0010]

As mentioned above, the heat-sealing nature polyolefin system foaming film concerning this invention can be made into what has heat-sealing intensity strong the intensity between layers and strong, without curling. It uses as an index with which it sees here and specific gravity expresses the degree of foaming of a film.

[0011]

In this case, it is suitable for said intermediate layer (B) to contain at least one kind of the resin which forms a sealing layer (C).

[0012]

It is preferred to come to carry out biaxial extension of said film in this case.

[0013]

The packing object which uses said film is preferred in this case again.

[Effect of the Invention]

[0014]

The heat-sealing nature polyolefin system foaming film of this invention is a film which was compatible in heat-sealing nature and decrease in specific gravity with the high level, it does not have curl and the workability at the time of film processing can use it useful as a substrate of the packaging material of various good many ways.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0015]

Hereafter, the embodiment of the heat-sealing nature polyolefin system foaming film of this invention is described.

[the base polymer used for the foaming layer (A) of the heat-sealing nature polyolefin system foaming film which comprised three or more layers, the foaming layer (A) in this invention, an intermediate layer (B), and a sealing layer (C).] Propylene can be included as a main monomer unit and the copolymer which made copolymerizable alpha **ORE fin, i.e., ethylene, propylene, BUTEN besides the independent polymer of propylene, a pen ten, HEKISEN, 4-methyl pen ****- 1, etc. copolymerize can be used. In this copolymer, it is preferred that propylene is a polymer beyond 90 mol %. the above-mentioned polypropylene resin -- a melt flow rate (MFR, JIS-K-7210;230 **, 2.16-kg load) -- 0.5-40g/-- 1-15g/the thing for 10 minutes is especially preferred for 10 minutes. The melting point can generally illustrate 120-180 ** of 150-170 ** things preferably.

[0016]

As a foaming agent used for the foaming layer (A) of this heat-sealing nature polyolefin system foaming film, nature system fillers of organicity, such as minerals system fillers, such as calcium carbonate and silica, and polymethyl acrylate, are preferred. It is calcium carbonate

especially preferably. As loadings of a foaming agent, 5 weight % - 30 weight % are preferred, and it is especially preferred that they are 10 weight % - 20 weight %. If more than 30 weight % from which foaming with a foaming agent good at less than 5 weight % may not be obtained, and decrease in specific gravity may become difficult, the rate of a void may be too high, and it is in the tendency for the intensity between layers to get worse, and is not desirable.

[0017]

If it is a range which does not spoil the effect of this invention to the foaming layer (A) of this heat-sealing nature polyolefin system foaming film, it is also possible to blend the microscopic particles of minerals or the quality of organicity as a means which raises concealment nature, slide nature, productivity, etc. As minerals microscopic particles, they are mentioned by a silica dioxide, calcium carbonate, a titanium dioxide, talc, kaolin, mica, zeolite, etc., and, [such shape] Not the thing that asks a globular shape, the shape of an ellipse, the shape of a cone, and an infinite form and a kind but the diameter of a particle can carry out use combination of the desired thing by the use of a film, and directions.

It is possible to be able to use bridge construction object particles, such as acrylics, methyl acrylate, and styrene butadiene, and to use various things like minerals microscopic particles about shape and a size as particles of the quality of organicity. It is also possible to perform various kinds of surface treatments to the microscopic-particles surface of these minerals or the quality of organicity, and these can be used alone and also they can use two or more sorts together.

The publicly known stabilizer usually blended with a polyolefin film, a spray for preventing static electricity, an ultraviolet ray absorbent, processing aid, and a plasticizer can also be blended suitably.

[0018]

[as polymer used for the sealing layer (C) of this heat-sealing nature polyolefin system foaming film] It is preferred to use the copolymer which made polypropylene and alpha-OREFIN with the melting point lower than isotactic polypropylene, i.e., ethylene, BUTEN, a pen ten, HEKISEN, 4-methyl pen ***- 1, etc. copolymerize, or TAPORIMA. These copolymers and TAPORIMA do not necessarily need to be one sort, and may mix two or more kinds for a use and the purpose. The rise of seal start temperature, reduction of seal intensity, etc. occur that the melting point of the copolymer to be used and TAPORIMA is equivalent to polypropylene, or is more than it, and it becomes impossible in this case, to attain the good seal nature mentioned to one of the purposes of this invention.

[0019]

Atactic polypropylene resin may be used as polymer used for the sealing layer (C) of this heat-sealing nature polyolefin system foaming film. Also in this case, the rise of seal start temperature, reduction of seal intensity, etc. occur that the melting point is equivalent to

isotactic polypropylene, or is more than it like the above-mentioned copolymer and TAPORIMA, and it becomes impossible to attain the good seal nature mentioned to one of the purposes of this invention.

[0020]

As polymer used for the intermediate layer (B) of this heat-sealing nature polyolefin system foaming film, a cold xylene meltable part is 3 or less weight %, and it is required for a melt flow rate to contain at least one or more kinds of propylene alpha-olefin copolymers which are 5g/10 minutes or less. Here, when an intermediate layer is formed only by the resin in which a cold xylene meltable part exceeds 3 weight %, since there are few crystal ingredients in an intermediate layer, there is no waist of an intermediate layer and curl of a film occurs. Also when a melt flow rate exceeds 5g/10 minutes similarly, the polymer chain in an intermediate layer will originate in a short thing, an intermediate layer's waist will be lost, and curl of a film will occur.

[0021]

It is preferred to blend with an intermediate layer (B) at least one sort of polyolefin system resin kinds of the resin which forms a sealing layer (C), in order to obtain the high intensity between layers. As a desirable range, it is ten to 80 weight section, and in ten or less weight sections, it is in the tendency for the intensity between layers to become weak, and the target seal intensity may not be obtained. In 80 or more weight sections, the shortage of intensity of a film and blocking of a film may occur, and it is not desirable. It is indispensable not to foam substantially in this intermediate layer (B). When the intermediate layer is foaming, the intensity between layers falls and it becomes impossible to attain the good seal nature mentioned to one of the purposes of this invention.

[0022]

If it is a range which does not spoil the effect of this invention to the intermediate layer (B) of this heat-sealing nature polyolefin system foaming film, it is also possible to blend the microscopic particles of minerals or the quality of organicity as a means which raises concealment nature, slide nature, productivity, etc. As minerals microscopic particles, a silica dioxide, a titanium dioxide, zeolite, etc. are mentioned, such shape cannot ask a globular shape, the shape of an ellipse, the shape of a cone, and an infinite form and a kind, and the diameter of a particle can also carry out use combination of the desired thing by the use of a film, and directions.

[0023]

Although the film thickness at this time changes with those uses and directions for use, the polypropylene system foaming film as a packaging film is generally about 10-200 micrometers, and is about 20-150 micrometers more preferably in mechanical strength or the point of handling. It is preferred that each layer thickness of a foaming layer (A), an intermediate layer

(B), and a sealing layer (C) will be 20 to 70%, 10 to 70%, and 5 to 30% to the whole film thickness. In this case, when the thickness of a foaming layer (A) is thin, foaming becomes insufficient, when [with thickness thick on the other hand] the target cushioning properties may not be obtained, a foaming rate increases, and the target seal nature may not be obtained in ***** of the intensity between layers. If an intermediate layer's (B)'s thickness is thin, adhesion of a foaming layer and a sealing layer becomes weak, if the thickness from which the target seal nature may not be obtained is thick, the degree of foaming of the whole film falls, and the target cushioning properties may not be obtained. When the thickness of a sealing layer (C) is thin, the target seal nature may be insufficient, on the other hand, when thickness is thick, like an intermediate layer, the degree of foaming of the whole film falls and the target cushioning properties may not be obtained.

It is necessary to satisfy that the appearance specific gravity called for with a following formula (1) is 0.66 or more as an index which specifies the degree of foaming of this invention.

$$\text{Appearance specific gravity (g/cm}^3) = \text{weight (g)}/(\text{area (cm}^2) \times \text{thickness (micrometer)}) \quad (1)$$

The seal intensity at the time of foaming becoming large and appearance specific gravity making it a bag falls, and the case of less than 0.66 poses a problem. As desirable appearance specific gravity, it can be called 0.7 or more. When appearance specific gravity exceeds 0.85, the target cushioning properties may not be obtained, and it is in the tendency for the charm as a foaming film to decline, and is not desirable.

[0024]

[the method of producing the heat-sealing nature polyolefin system foaming film which comprised three or more layers, a foaming layer (A), an intermediate layer (B), and a sealing layer (C), with the resin composition in this invention] An original fabric can be produced not with the thing by which especially limited low is carried out but with the usual extrusion machine, for example, the T Di method etc., and it can extend for a desired temperature and magnification suitably. For example, the film production conditions in the case of common polyolefin, and not the thing that changes in any way but the resin composition which carried out melting extrusion at temperature with an extrusion temperature of 150-300 ** It is obtained by extending on the sheet solidified by a 10-100 ** cooling roller.

However, as for the film of this invention, it is indispensable to laminate three or more kinds of resin layers, and the laminating method is an embodiment with preferred pushing out, after carrying out melting kneading and laminating a foaming layer (A), an intermediate layer (B), and a sealing layer (C) within T Di from a respectively separate extrusion machine.

In a pulling process, it can extend to about 10 to 40 times preferably for about 8 to 50-time area magnification. The extension method cannot ask 1 axis extension and biaxial extension,

and, also in biaxial extension, can carry out with the simultaneous biaxial extending method, the serial biaxial extending method, an inflation method, etc., but its biaxial extension is common one by one.

[Working example]

[0025]

Next, although an embodiment explains the contents and the effect of this invention, this invention is not limited to the following embodiments, unless it deviates from the gist. The measuring method of the characteristic value in this Description is as follows.

[0026]

(Heat-sealing intensity)

Seal intensity measurement implementation was carried out based on JIS Z1707. A concrete procedure is described below briefly. The sealing layer sides of a sample are pasted up in heat sealer. The tensile strength testing machine (***** machine company make: brand name tensilon UTM) was used for this adhesion sample, and peel strength was measured at T:00. As for seal temperature, the seal pressure at this time is [10N/cm² and seal time / the specimen width of tensile speed of 130 **] 15-mm width by 200-mm/for 1 second. N/15mm shows a unit.

[0027]

(Specific gravity: Index of the degree of foaming)

A sample is cut into the size of 280 mm x 400 mm, and weight is measured with an analytical balance. Thickness is measured using a dial gage after that. Those results are applied to the following formulas (1), and are computed. The degree of foaming becomes large, so that this value is small.

Appearance specific gravity (g/cm³) = weight (g)/(area (cm²) x thickness (micrometer)) (1)

[0028]

(Curl nature)

The sheet-shaped specimen of a 100-mm angle was prepared, and the grade of curl was measured visually.

O : with no curl nature

**: They are those with curl nature a little.

x: Those remarkable with curl nature

[0029]

(Cold xylene meltable part)

After dissolving 1 g of samples in 100 ml of boil xylene completely, the temperature is lowered at 20 ** and it is neglected for 4 hours. then, look this like [a deposit thing and solution] -- another was carried out, **** was hardened by drying and it dried at 70 ** under

decompression. The weight was measured and it was considered as the cold xylene meltable part in quest of weight %.

[0030]

(Melt flow rate: MFR)

It measured based on the polypropylene test method (230 **, 21.18N) shown in JIS K6758.

[0031]

(Embodiment 1)

It is a polypropylene independent polymer () as a foaming layer (A) from one extrusion machine. [MFR=2.5g / ten parts] Cold xylene meltable 3.3 weight % 65 weight sections per part, a calcium carbonate content master batch (polypropylene ()) [MFR=2.5g / ten parts] 3.3 weight % of cold xylene meltable parts [25% of], polystyrene (DENKA styrene 525-52N) 25%, 50% of calcium carbonate (Bihoku Funka Kogyo PO150B-10) 20 weight sections, After mixing HDPE(Japanese polyolefin KL285A)15 weight section and titanium dioxide master batch (Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. T73195) 2 weight section, Carry out melting extrusion with the resin temperature of 250 **, and with another extrusion machine, [as an intermediate layer (B)] Polypropylene independent polymer (MFR = 2.5g/10-minute, cold xylene meltable 3.3 weight % per part) 50 weight section, Propylene ethylene butene copolymer (MFR = for 3g/10 minutes) [2.5% of ethylene ingredient] Carry out melting extrusion of 50 weight sections and the titanium dioxide master batch (Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. T73195) 3 weight section with the resin temperature of 260 ** 7% of butene component, and cold xylene meltable 1.6weight % per part, and also from another extrusion machine, [as a sealing layer (C)] Propylene ethylene butene copolymer () [MFR=5.8g / ten parts] 2.6% of an ethylene ingredient, 5.4% of a butene component, cold xylene meltable 3.6 weight % 30 weight sections per part, Propylene butene copolymer (MFR = for 8.0g/10 minutes) [25% of butene component] Melting extrusion of the 70 weight sections was carried out with the resin temperature of 260 ** cold xylene meltable 14.0weight % per part, within T Di, it laminated in order of the foaming layer (A), the intermediate layer (B), and the sealing layer (C), cooling solidification was carried out in a 30 ** cooling roller, and the unextended sheet was obtained. Then, after extending 4.5 times in the length direction using circumferential speed difference, and also introducing into the tenter drawing machine and performing 9.5 times as many extensions in the width direction between the metallic rolls heated by 130 **, a total of 17 micrometers of foaming layers, 10 micrometers of intermediate layers, and 30-micrometer 3 micrometers of sealing layer three-layer film was obtained.

This film was a film which is compatible in high seal intensity and low-specific-gravity nature, and does not have curl. The characteristic value of a film is shown in Table 1.

[0032]

(Comparative example 1)

The polypropylene independent polymer blended with an intermediate layer (B) in Embodiment 1 () [MFR=2.5g / ten parts] 3.3 weight % of cold xylene meltable parts are made into 30 weight sections, and it is a calcium carbonate content master batch (polypropylene ()).

[MFR=2.5g / ten parts] 20 weight-section ***** obtained the heat-sealing nature polyolefin system foaming film for 50% of calcium carbonate (Bihoku Funa Kogyo PO150B-10) by the same method as Embodiment 1 3.3 weight % of cold xylene meltable parts [25% of], and polystyrene (DENKA styrene 525-52N) 25%. This film became what has seal intensity low an appearance specific gravity value and weak as compared with the film of Embodiment 1. The characteristic value of a film is shown in Table 1.

[0033]

(Comparative examples 2 and 3)

In Embodiment 1, the heat-sealing nature polyolefin system foaming film was obtained by the same method as Embodiment 1 except having changed as the kind of propylene alpha olefin copolymer blended with an intermediate layer (B) was shown in Table 1. This film became an intense thing of curl as compared with the film of Embodiment 1, and the workability at the time of film handling became bad. The characteristic value of a film is shown in Table 1.

[0034]

(Embodiment 2)

In Embodiment 1, the heat-sealing nature polyolefin system foaming film was obtained by the same method as Embodiment 1 except having changed as the kind of propylene alpha olefin copolymer blended with a sealing layer (C) was shown in Table 1. This film was a film without the curl which is compatible in high seal intensity and low-specific-gravity nature as it was shown in Table 1.

[0035]

The above-mentioned result is shown in Table 1.

[0036]

[Table 1]

[Industrial applicability]

[0037]

The heat-sealing nature polyolefin system foaming film of this invention is a film which was compatible in heat-sealing nature and decrease in specific gravity with the high level, it does not have curl and the workability at the time of film processing can use it useful as a substrate of the packaging material of various good many ways.

[Translation done.]

(11)Publication number : 2005-088522
(43)Date of publication of application : 07.04.2005

(51)Int.Cl. B32B 27/32
B29C 55/12
B32B 5/18
B65D 65/40
// B29K 23:00
B29K105:04
B29L 9:00

(21)Application number : 2003-328418 (71)Applicant : TOYOB0 CO LTD
(22)Date of filing : 19.09.2003 (72)Inventor : KAWAI KENJI
IMAI TORU

(54) HEAT SEALABLE POLYOLEFINIC FOAMED FILM AND PACKAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stretched polyolefinic foamed film improved in heat sealing performance without curling.

SOLUTION: The film is a laminated polyolefinic foamed film having a layer structure of at least three layers basically comprising a foamed layer (A), an intermediate layer (B) and a sealing layer (C), wherein the intermediate layer (B) is not substantially foamed and contains at least an α -olefine copolymer having a xylene soluble fraction at room temperature of ≤ 3 wt.% and a melt flow rate of ≤ 5 g/10 min.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.09.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

[Claim 1]

5 A heat-sealable polyolefin-based foamed film, which is a multilayer polyolefin-based foamed film having a layer constitution of 3 or more layers basically comprising foamed layer (A), intermediate layer (B) and sealing layer (C), wherein the intermediate layer (B) is not substantially foamed, 10 the intermediate layer (B) comprises at least one kind of propylene- α -olefin copolymer having a cold xylene-soluble content of not more than 3 wt% and a melt flow rate of not more than 5 g/10 min, and an apparent specific gravity of the film as a whole is not less than 0.66 as determined by the 15 following formula (1):

$$\text{apparent specific gravity (g/cm}^3) = \text{weight (g)/(area (cm}^2)\times\text{thickness (\mu m)}} \quad (1)$$

20 [0020]

A polymer used for intermediate layer (B) of the heat-sealable polyolefin-based foamed film needs to contain at least one kind of propylene- α -olefin copolymer having a cold xylene-soluble content of not more than 3 wt% and a melt flow rate of 25 not more than 5 g/10 min. When an intermediate layer is exclusively formed from a resin having a cold xylene-soluble content exceeding 3 wt%, the intermediate layer does not have elasticity since the crystalline component in the intermediate layer is less and the film shows curling. Similarly, when the 30 melt flow rate exceeds 5 g/10 min, the intermediate layer lacks elasticity due to short polymer chain in the intermediate layer and the film shows curling.

[0021]

In addition, for high interlayer strength, intermediate layer 35 (B) preferably contains at least one kind of polyolefin-based

resin species from among the resins forming sealing layer (C). A preferable range thereof is 10-80 parts by weight and, when it is not more than 10 parts by weight, the interlayer strength tends to be weak, and desired seal strength may not be obtained. When it is not less than 80 parts by weight, the film may unpreferably show insufficient strength and blocking. It is essential that the intermediate layer (B) be not substantially foamed. When the intermediate layer is foamed, the interlayer strength decreases, and good seal property, which is one of the objects of the present invention, cannot be achieved.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-88522

(P2005-88522A)

(43) 公開日 平成17年4月7日(2005. 4. 7)

(51) Int.Cl.⁷

B32B 27/32

B29C 55/12

B32B 5/18

B65D 65/40

// B29K 23/00

F 1

B32B 27/32

B29C 55/12

B32B 5/18

B65D 65/40

B65D 65/40

審査請求 未請求 請求項の数 4 O.L. (全 11 頁) 最終頁に続く

テーマコード (参考)

3 E 086

4 F 100

4 F 210

A

D

(21) 出願番号

特願2003-328418 (P2003-328418)

(22) 出願日

平成15年9月19日 (2003.9.19)

(71) 出願人 000003160

東洋纺纖株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 河井 豊次

愛知県犬山市大字木津字前畠344番地

東洋纺纖株式会社犬山工場内

(72) 発明者 今井 敦

愛知県犬山市大字木津字前畠344番地

東洋纺纖株式会社犬山工場内

F ターム (参考) 3E086 BA04 BA15 BA16 BA33 BA35

BB51 BB90

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ヒートシール性ポリオレフィン系発泡フィルム及び包裝体

(57) 【要約】

【課題】 カールのないヒートシール性の向上した延伸ポリオレフィン系発泡フィルムを提供すること。

【解決手段】 発泡層(A)、中間層(B)及びシール層(C)を基本とした3層以上の層構成からなる積層ポリオレフィン系発泡フィルムであり、中間層(B)が実質的に発泡しておらず、中間層(B)に冷キシレン可溶分が3重量%以下でありメルトフローレートが5 g／10分以下であるα-オレフィン共重合体を少なくとも一種類以上含有することを特徴とするヒートシール性ポリオレフィン系発泡フィルムである。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

発泡層（A）、中間層（B）及びシール層（C）を基本とした3層以上の層構成からなる積層ポリオレフィン系発泡フィルムであり、中間層（B）が実質的に発泡しておらず、中間層（B）に冷キシン可溶分が3重量%以下でありメルトフローレートが5 g / 10分以下であるプロピレンα-オレフィン共重合体を少なくとも一種類以上含有し、下記（1）式により求められるフィルム全体の見掛け比重が0.66以上であることを特徴とするヒートシール性ポリオレフィン系発泡フィルム。

$$\text{見掛け比重 (g / cm}^3) = \text{重さ (g) / (面積 (cm}^2) \times \text{厚み (\mu m)}) \quad (1) \quad 10$$

【請求項 2】

請求項1記載のヒートシール性ポリオレフィン系発泡フィルムであって、前記中間層（B）に、シール層（C）を形成する樹脂の少なくとも一種類を含有することを特徴とする。

【請求項 3】

請求項1あるいは2記載のヒートシール性ポリオレフィン系発泡フィルムであって、2軸延伸されてなることを特徴とするヒートシール性ポリオレフィン系発泡フィルム。

【請求項 4】

請求項1、2あるいは3記載のヒートシール性ポリオレフィン系発泡フィルムを用いて20なることを特徴とする包装体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ヒートシール性付与したポリオレフィン系発泡フィルムに関し、さらに詳しくは高いヒートシール強度と、発泡による低比重化を両立することを特徴とする、各種包装材料構成要素として使用した場合に有用なヒートシール性ポリオレフィン系発泡フィルムに関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般的に、包装材料は、内容物の種類等の目的・用途に応じて隠蔽性、バリア性、美観性などの性質を考慮し、適当な素材・構成が選択される。

【0003】

そのような包装材料としての重要な特性のひとつとしてヒートシール性が挙げられる。現状有るヒートシール性を有するフィルムとしては、（1）各種延伸フィルム（ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド等）を基材とし、ヒートシール性を有するシーラントフィルム（無延伸ポリプロピレン、ポリエチレンなど）をラミネートした積層フィルム、（2）シーラント樹脂と、ポリプロピレン等とを共押出しし、延伸することで得る積層フィルムが主流である。特開平7-24980ではA/B、A/B/A、またはA/B/Cの2層または3層からなるポリオレフィン系低温シール性フィルムについて紹介している

30

【0004】

また、包装材料としての重要な特性として隠蔽性も挙げられる。包装用フィルムの隠蔽性付与の方策として（1）印刷、（2）顔料や着色剤等の練り込み、添加、（3）発泡剤添加による延伸時の発泡の利用などが挙げられるが、クッション性、断熱性も合わせて付与出来る方法として発泡剤の添加は主流の一つといえる。

【0005】

また延伸時の発泡による隠蔽性付与においては、その樹脂を非相溶状態にしておくことでペール調やマット調といった特殊な外観を形成可能なことはすでに公知となっている。このように包装用フィルムの、隠蔽性・クッション性・断熱性・特殊な外観の付与、軽量

40

50

化を達成する手段として、発泡剤の添加によるフィルムの発泡は有用である。例えば、ポリプロピレン、ポリプロピレンを主成分とする共重合体、無機質フィラーを含有することを特徴とする、真珠様光沢性を有する二軸延伸ポリプロピレン系フィルムがある（例えば、特許文献1参照。）。

【特許文献1】特許第3281410号公報

【0006】

上記述べたように、包装材料として、ヒートシール性付与と発泡剤の添加による特性付与は最も重要な特性の一つであるが、これらを高い水準で両立するフィルムのデザインは難しい。すなわち、ヒートシール性発泡フィルムでは、発泡により発生したボイドのために、非発泡フィルムと比較して層間強度が低く、そのため、ヒートシールした基材を剥離する際、シール層界面ではなく層間ににおける剥離が発生するため、シール強度としては低い値となってしまう。

【0007】

我々は、高いシール強度と低比重性を両立する延伸ポリプロピレン系発泡フィルムとして、発泡層とシール層間に中間層を設け、該中間層（B）に、シール層（C）を形成する樹脂の少なくとも一種類を含有し、かつ、該中間層（B）が、実質的に発泡していないことを特徴とする、フィルムを提案してきた。

しかし、上記組成のヒートシール性延伸ポリプロピレン系発泡フィルムでは、ヒートシール性付与コート剤を塗布した発泡フィルムと比較して、ヒートシールの到達強度で劣ることが分かっている。

また、ここで十分なヒートシール強度を得る為に、中間層並びヒートシール層の厚み比率を上げるとフィルムがカールし、フィルム加工時の作業性が低下するという問題がある

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記の様な事情に着目してなされたものであり、その目的は、カールのないヒートシール性の向上した延伸ポリオレフィン系発泡フィルムを提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記問題を解決することができた本発明に係る延伸ポリオレフィン系フィルムとは、発泡層（A）、中間層（B）及びシール層（C）を基本とした3層以上の層構成からなる積層ポリオレフィン系発泡フィルムであり、中間層（B）が実質的に発泡しておらず、中間層（B）に冷キシレン可溶分が3重量%以下でありメルトフローレートが5g/10分以下であるα-オレフィン共重合体を少なくとも一種類以上含有し、下記（1）式により求められるフィルム全体の見掛け比重が0.66以上であることを特徴とするヒートシール性ポリオレフィン系発泡フィルム。

$$\text{見かけ比重 (g/cm³)} = \text{重さ (g)} / (\text{面積 (cm²)} \times \text{厚み (μm)}) \quad (1)$$

【0010】

上記の様に、本発明に係るヒートシール性ポリオレフィン系発泡フィルムは、カールすることなく層間強度が強くてヒートシール強度の強いものとすることができる。また、ここで見かけ比重とは、フィルムの発泡度をあらわす指標として用いるものである。

【0011】

この場合において、前記中間層（B）に、シール層（C）を形成する樹脂の少なくとも一種類を含有することが好適である。

【0012】

また、この場合において、前記フィルムが2軸延伸されてなることが好適である。

【0013】

10

20

30

40

50

さらにまた、この場合において、前記フィルムを用いてなる包装体が好適である。

【発明の効果】

【0014】

本発明のヒートシール性ポリオレフィン系発泡フィルムは、高い水準でヒートシール性と低比重化を両立したフィルムであって、カールがなくフィルム加工時の作業性が良好な各種各様の包装材料の基材として有用に使用できるものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明のヒートシール性ポリオレフィン系発泡フィルムの実施の形態を説明する

10 本発明における発泡層（A）、中間層（B）及びシール層（C）の3層以上から構成されたヒートシール性ポリオレフィン系発泡フィルムの発泡層（A）に使用されるベースポリマーは、プロピレンを主たるモノマー単位として含むものであり、プロピレンの単独重合体のほか、プロピレンと共重合可能な α -オレフィン、すなわち、エチレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、4-メチルペンテン-1などを共重合せしめた共重合体を使用することができる。該共重合体においてはプロピレンが90モル%以上の重合体であることが好ましい。また上記ポリプロピレン樹脂はメルトフローレート（MFR、JIS-K-7210；230°C、2.16 kg荷重）が0.5~4.0 g/10分、特に1~1.5 g/10分のものが好ましい。また融点は一般的に120~180°C、好ましくは150~170°Cのものを例示できる。

【0016】

該ヒートシール性ポリオレフィン系発泡フィルムの発泡層（A）に使用される発泡剤としては、炭酸カルシウム、シリカ等の無機質系フィラー、ポリメチルアクリレート等の有機質系フィラーが好ましい。特に好ましくは炭酸カルシウムである。また、発泡剤の配合量としては5重量%~30重量%が好ましく、特に10重量%~20重量%であることが好ましい。発泡剤が5重量%未満では良好な発泡が得られない場合があり、低比重化が困難となる場合がある、30重量%より多いとボイド率が高すぎる場合があり、層間強度が悪化する傾向にあり好ましくない。

【0017】

該ヒートシール性ポリオレフィン系発泡フィルムの発泡層（A）には本発明の効果を損なわない範囲であれば、隠蔽性、滑り性、生産性等を向上させる手段として、無機質あるいは有機質の微細粒子を配合することも可能である。無機質微細粒子としては、二酸化珪素、炭酸カルシウム、二酸化チタン、タルク、カオリン、雲母、ゼオライトなどが挙げられ、これらの形状は、球状、棒円状、円錐状、不定形と種類を問うものではなく、その粒子径もフィルムの用途、使用法により所望のものを使用配合することができる。

有機質の粒子としては、アクリル、アクリル酸メチル、ステレン-ブタジエン、などの架橋体粒子を使用することができ、形状、大きさに関しては無機質微細粒子と同様に様々なものを使用することが可能である。また、これら無機質あるいは有機質の微細粒子表面に各種の表面処理を施すことも可能であり、また、これらは単独で使用し得るほか、2種以上を併用することも可能である。

また、通常ポリオレフィンフィルムに配合される公知の安定剤、帶電防止剤、紫外線吸収剤、加工助剤、可塑剤も適宜配合できる。

【0018】

該ヒートシール性ポリオレフィン系発泡フィルムのシール層（C）に使用されるポリマーとしては、アイソタクチックポリプロピレンよりも低い融点を持つ、ポリプロピレンと α -オレフィン、すなわち、エチレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、4-メチルペンテン-1などを共重合せしめたコポリマー、もしくはターポリマーを用いることが好ましい。これらのコポリマー、ターポリマーは必ずしも1種である必要はなく、用途、目的によって2種類以上を混合しても良い。この場合、用いるコポリマー、ターポリマーの融点がポリプロピレンと同等もしくはそれ以上であると、シール開始温度の上昇、シール強度の

10

20

30

40

50

減少などが発生し、本発明の目的の一つに挙げられる良好なシール性が達成できなくなる。

【0019】

該ヒートシール性ポリオレフィン系発泡フィルムのシール層（C）に使用されるポリマーとしては、アタクチックポリプロピレン樹脂を用いても良い。この場合も上記コポリマー、ターポリマーと同様に、融点がアイソタクチックポリプロピレンと同等もしくはそれ以上であると、シール開始温度の上昇、シール強度の減少などが発生し、本発明の目的の一つに挙げられる良好なシール性が達成できなくなる。

【0020】

該ヒートシール性ポリオレフィン系発泡フィルムの中間層（B）に使用されるポリマーとしては、冷キシレン可溶分が3重量%以下でありメルトフローレートが5 g / 10分以下であるプロピレンα-オレフィン共重合体を少なくとも一種類以上含有することが必要である。ここで、冷キシレン可溶分が3重量%を越える樹脂のみで中間層が形成される場合は、中間層中の結晶成分が少ないので中間層の腰がなくフィルムのカールが発生する。同様にメルトフローレートが5 g / 10分を越える場合も中間層中のポリマー鎖が短い事に起因して中間層の腰がなくなりフィルムのカールが発生することとなる。

【0021】

また、中間層（B）には、シール層（C）を形成する樹脂の、少なくとも1種のポリオレフィン系樹脂種を配合することが、高い層間強度を得る為には好ましい。好ましい範囲としては10～80重量部であり、10重量部以下では層間強度が弱くなる傾向にあり、目的のシール強度が得られない場合がある。また、80重量部以上ではフィルムの強度不足、フィルムのブロッキングが発生する場合があり好ましくない。また、該中間層（B）においては実質的に発泡していないことが必須である。中間層が発泡していると、層間強度が低下し、本発明の目的の一つに挙げられる良好なシール性が達成できなくなる。

【0022】

該ヒートシール性ポリオレフィン系発泡フィルムの中間層（B）には本発明の効果を損なわない範囲であれば、隠蔽性、滑り性、生産性等を向上させる手段として、無機質あるいは有機質の微細粒子を配合することも可能である。無機質微細粒子としては、二酸化珪素、二酸化チタン、ゼオライト等が挙げられ、これらの形状は、球状、棒円状、円錐状、不定形と種類を問うものではなく、その粒子径もフィルムの用途、使用法により所望のものを使用配合することができる。

【0023】

この時のフィルム厚みは、その用途や使用方法によって異なるが、包装フィルムとしてのポリプロピレン系発泡フィルムは一般的に10～200 μm程度であり、機械的強度やハンドリングの点において、より好ましくは、20～150 μm程度である。また、発泡層（A）、中間層（B）及びシール層（C）のそれぞれの層厚みが、フィルム全体厚みに対し、20～70%、10～70%、5～30%となることが好ましい。この場合、発泡層（A）の厚みが薄い場合、発泡不足となり、目的とするクッション性が得られない場合がある、一方、厚みが厚い場合発泡率が増加し、層間強度の低下により目的のシール性が得られない場合がある。また、中間層（B）の厚みが薄いと、発泡層とシール層の接着が弱くなり、目的のシール性が得られない場合がある、厚みが厚いとフィルム全体の発泡度が低下し、目的のクッション性が得られない場合がある。シール層（C）の厚みが薄い場合、目的のシール性が不足する場合があり、一方、厚みが厚い場合は中間層と同様、フィルム全体の発泡度が低下し、目的のクッション性が得られない場合がある。

本発明の発泡度を規定する指標としては、下記式（1）で求められる見かけ比重が0.66以上である事を満足する必要がある。

$$\text{見かけ比重 (g / cm}^3) = \text{重さ (g) / (面積 (cm}^2) \times \text{厚み (\mu m)}) \quad (1)$$

見かけ比重が、0.66未満の場合は発泡が大きくなり、袋にした際のシール強度が低

10

20

30

40

50

下し問題となる。好ましい見かけ比重としては、0.7以上といえる。また、見かけ比重が0.85を越える場合は、目的とするクッション性が得られない場合があり、発泡フィルムとしての魅力が低下する傾向にあり好ましくない。

【0024】

尚、本発明における樹脂組成にて発泡層（A）、中間層（B）及びシール層（C）の3層以上から構成されたヒートシール性ポリオレフィン系発泡フィルムを製膜する方法は、特に限定低されるものではなく、通常の押し出し機、例えばTダイ法などで原反を製膜し、適宜、所望の温度、倍率で延伸することができる。例えば、一般的なポリオレフィンの場合の製膜条件となら変わるものではなく、押し出し温度150～300℃の温度で溶融押し出しした樹脂組成物を10～100℃の冷却ロールで固化させたシートに延伸を施すことによって得られる。

但し、本発明のフィルムは3種類以上の樹脂層を積層することが必須であり、その積層方法は、発泡層（A）、中間層（B）及びシール層（C）をそれぞれ別々の押し出し機により溶融混練し、Tダイ内で積層した上で押し出すことが好ましい実施態様である。

延伸工程では、面積倍率で8～50倍程度、好ましくは10～40倍程度に延伸することができる。また、延伸方法は、1軸延伸、2軸延伸を問うものではなく、2軸延伸の場合も、同時2軸延伸法、逐次2軸延伸法、インフレーション法などで実施することができるが逐次2軸延伸が一般的である。

【実施例】

【0025】

次に本発明の内容および効果を実施例によって説明するが、本発明は、その要旨を逸脱しないかぎり以下の実施例に限定されるものではない。尚、本明細書における特性値の測定方法は以下の通りである。

【0026】

（ヒートシール強度）

JIS Z 1707に準拠してシール強度測定実施した。具体的な手順を簡単に以下に記す。ヒートシーラーにて、サンプルのシール層面同士を接着。該接着サンプルを、引張強度試験機（東洋測機社製：商品名テンションUTM）を使用して、T時剥離強度の測定を行った。この時のシール圧力は10N/cm²、シール時間は1秒、シール温度は130℃、引張速度は200mm/分、試験片幅は15mm幅である。単位はN/15mmで示す。

。

【0027】

（比重：発泡度の指標）

サンプルを280mm×400mmのサイズにカットし、化学天秤にて重さを測定する。その後ダイヤルゲージを用いて厚みを測定する。それらの結果を以下の式（1）に当てはめ算出する。この値が小さい程、発泡度は大きくなる。

見かけ比重（g/cm³） = 重さ（g）/（面積（cm²）×厚み（μm）） (1)

【0028】

（カール性）

100mm角のシート状試験片を準備し、カールの程度を目視で測定した。

○：カール性なし

△：ややカール性あり

×：著しいカール性あり

【0029】

（冷キシレン可溶分）

試料1gを沸騰キシレン100mlに完全に溶解させた後、20℃に降温し、4時間放置する。その後、これを析出物と溶液とにろ別し、溶液を乾固して減圧下70℃で乾燥した。その重量を測定して重量%を求め冷キシレン可溶分とした。

【0030】

10

20

40

50

(メルトフローレート: MFR)

JIS K 6758 に示されるポリプロピレン試験方法 (230°C、21.18N) に準拠して測定した。

【0031】

(実施例1)

一方の押し出し機より発泡層 (A) としてポリプロピレン単独重合体 (MFR = 2.5 g / 10分、冷キシレン可溶分 3.3 重量%) 65 重量部、炭酸カルシウム含有マスター パッチ (ポリプロピレン (MFR = 2.5 g / 10分、冷キシレン可溶分 3.3 重量%) 25%、ポリスチレン (デンカステロール 525-52N) 25%、炭酸カルシウム (備北粉化工業 P0150B-10) 50%) 20 重量部、HDPE (日本ポリオレフィン (株) KL285A) 15 重量部、二酸化チタンマスター パッチ (大日精化工業 T73195) 2 重量部を混合後、250°C の樹脂温度で溶融押し出しし、もう一方の押し出し機により中間層 (B) として、ポリプロピレン単独重合体 (MFR = 2.5 g / 10分、冷キシレン可溶分 3.3 重量%) 50 重量部、プロピレン-エチレン-ブテン共重合体 (MFR = 3 g / 10分、エチレン成分 2.5%、ブテン成分 7%、冷キシレン可溶分 1.6 重量%) 50 重量部、二酸化チタンマスター パッチ (大日精化工業 T73195) 3 重量部を 260°C の樹脂温度にて溶融押し出しし、さらにもう一方の押し出し機よりシール層 (C) として、プロピレン-エチレン-ブテン共重合体 (MFR = 5.8 g / 10分、エチレン成分 2.6%、ブテン成分 5.4%、冷キシレン可溶分 3.6 重量%) 30 重量部、プロピレン-ブテン共重合体 (MFR = 8.0 g / 10分、ブテン成分 25%、冷キシレン可溶分 14.0 重量%) 70 重量部、を 260°C の樹脂温度で溶融押し出しし、Tダイ内にて、発泡層 (A)、中間層 (B)、シール層 (C) の順に積層し、30°C の冷却ロールにて冷却固化し未延伸シートを得た。引き続き、130°C に加熱された金属ロール間で、周速度を利用してタテ方向に 4.5 倍延伸し、さらにテンダー延伸機に導入し、ヨコ方向に 9.5 倍の延伸を行った上で、発泡層 17 μm、中間層 10 μm、シール層 3 μm 合計 30 μm の 3 層フィルムを得た。

本フィルムは、高いシール強度と低比重性を両立しカールのないフィルムであった。フィルムの特性値を表1に示す。

【0032】

(比較例1)

実施例1において、中間層 (B) に配合するポリプロピレン単独重合体 (MFR = 2.5 g / 10分、冷キシレン可溶分 3.3 重量%) を 30 重量部とし、炭酸カルシウム含有マスター パッチ (ポリプロピレン (MFR = 2.5 g / 10分、冷キシレン可溶分 3.3 重量%) 25%、ポリスチレン (デンカステロール 525-52N) 25%、炭酸カルシウム (備北粉化工業 P0150B-10) 50%) を 20 重量部加えた以外は実施例1と同様の方法でヒートシール性ポリオレフィン系発泡フィルムを得た。本フィルムは実施例1のフィルムと比較し、見かけ比重値が低く、シール強度の弱いものとなった。フィルムの特性値を表1に示す。

【0033】

(比較例2, 3)

実施例1において、中間層 (B) に配合するプロピレンαオレフィン共重合体の種類を表1に示すとおり変えた以外は実施例1と同様の方法でヒートシール性ポリオレフィン系発泡フィルムを得た。本フィルムは実施例1のフィルムと比較し、カールの激しいものとなり、フィルム取り扱い時の作業性が悪いものとなった。フィルムの特性値を表1に示す。

【0034】

(実施例2)

実施例1において、シール層 (C) に配合するプロピレンαオレフィン共重合体の種類を表1に示すとおり変えた以外は実施例1と同様の方法でヒートシール性ポリオレフィン系発泡フィルムを得た。本フィルムは、表1に示すとおり、高いシール強度と低比重性を両

10

20

30

40

50

立するカールのないフィルムであった。

【0035】

上記結果を表1に示す。

【0036】

【表 1】

樹脂	中間層 組成 比	実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 2	
		PP/樹脂 Et-Bu Et-Bu(%) W/ジアミン ジ-ヘキサ 2.5/7 50/0							
配合比 油/シラン可溶分(重量%) シリコンローラー(φ/10分)	3.3 2.5	1.6 3.3 2.5	3.3/ — 2.5/ 5.8	1.6 3.3 2.5	3.3 3.3 2.5	1.6 3.3 2.5	3.3 3.3 2.5	1.6 3.3 2.5	3.3 3.3 2.5
樹脂 C 配合比 油/シラン可溶分(重量%) シリコンローラー(φ/10分)	3.0 3.6 5.8	7.0 14 6	30 36 36	70 14 8	30 14 8	30 36 8	70 14 8	30 36 8	70 14 8
特性 (N/15mm) 引かけ比直	5.4	5.4	3.2	6.0	6.0	6.3	6.3	5.8	5.8
カール性	0.70	0.65	0.72	0.72	0.76	0.76	0.76	0.71	0.71
構成 成分	共泡層A(μm) 中間層B(μm) シール層C(μm) 合計	17 10 3 30							

【産業上の利用可能性】

【0037】

本発明のヒートシール性ポリオレフィン系発泡フィルムは、高い水準でヒートシール性と低比重化を両立したフィルムであって、カールがなくフィルム加工時の作業性が良好な各種各様の包装材料の基材として有用に使用できるものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

B 29 K 105:04

B 29 L 9:00

F I

B 29 K 23:00

B 29 K 105:04

B 29 L 9:00

テーマコード (参考)

F ターム(参考) 4F100 AA08B AA08H AK01C AK03A AK07A AK07B AK09C AK09J AK64B AK64C
AK64J AK66B AK80C AL05B DJ01A EJ38 GB15 JA06B JA13 JJ02
JL04 JL12C YY00 YY00B
4F210 AA03 AA05 AA11C AA11E AA13 AB16 AC08 AG01 AG03 AG20
QC05 QC06